

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-161072

(43)Date of publication of application : 23.06.1995

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

G11B 7/24

B41M 5/26

(21)Application number : 05-339742

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.1993

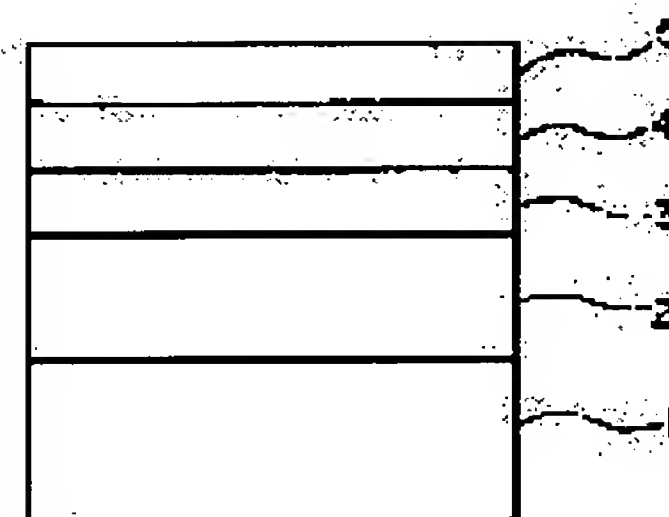
(72)Inventor : KAGEYAMA YOSHIYUKI
IDE YUKIO
HARIGAI MASATO
TAKAHASHI MASAYOSHI
DEGUCHI KOJI
YAMADA KATSUYUKI
IWASAKI HIROKO
HAYASHI YOSHITAKA

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance C-N ratio and erasure ratio by using AlN, BN, SiC or C as one of compds. forming protective layers and SiO₂, Al₂O₃ or Ta₂O₅ as the other.

CONSTITUTION: A lower heat resistant protective layer 2 of SiO₂, Al₂O₃ or Ta₂O₅, a recording layer 3, an upper heat resistant protective layer 4 of AlN, BN, SiC or C and a reflecting heat radiating layer 5 are disposed on a substrate 1. Though it is not necessarily required that the heat resistant protective layers are disposed on both sides of the recording layer, the lower heat resistant protective layer 2 is preferably disposed in the case where the substrate is made of a material having low heat resistance such as polycarbonate resin. By this structure, C-N ratio and erasure ratio can be considerably enhanced as compared with the conventional ratios and the objective optical information recording medium excellent in repeated recording-erasing characteristics is obtd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

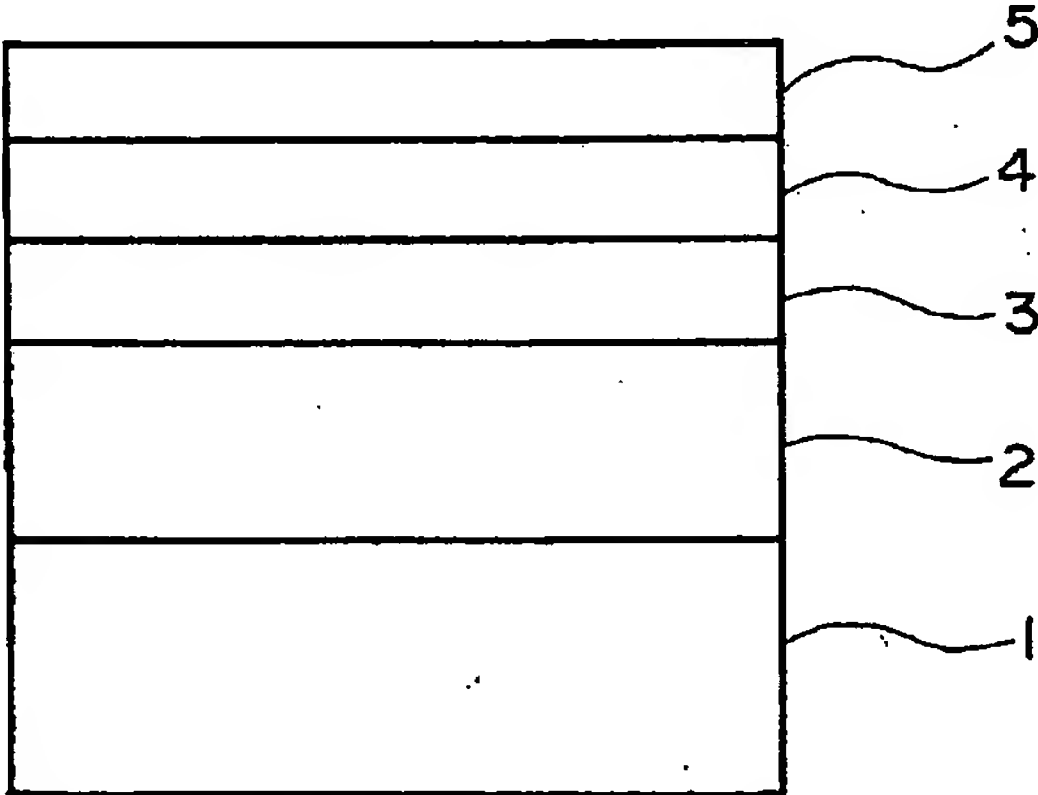
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 7 G	7215-5D		
	5 1 1	7215-5D		
B 4 1 M 5/26		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	X
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)				
(21) 出願番号	特願平5-339742			
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 12 月 6 日			
(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号			
(72) 発明者	影山 喜之 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内			
(72) 発明者	井手 由紀雄 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内			
(72) 発明者	針谷 良人 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内			
(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外 1 名) 最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】
【目的】 消去比が高く、多数回の記録-消去の繰り返しが可能な相変化形光情報記録媒体を提供する。
【構成】 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層が A g、I n、S b 及び T e を少なくとも含み、記録層と反射放熱層との間の保護層が複数の化合物の混合物よりなり、その保護層を構成する化合物のうち少なくとも一種は A l N、B N、S i C 及び C から選択された少なくとも一種であり、他の一種は S i O₂、A l₂O₃ 及び T a₂O₅ から選択された少なくとも一種であることを特徴とする光情報記録媒体。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層が Ag、In、Sb 及び Te を少なくとも含み、記録層と反射放熱層との間の保護層が複数の化合物の混合物よりなり、その保護層を構成する化合物のうち少なくとも一種は AlN、BN、SiC 及び C から選択された少なくとも一種であり、他の一種は SiO₂、Al₂O₃ 及び Ta₂O₅ から選択された少なくとも一種であることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 2】 保護層が AlN と SiO₂ の混合物からなり、そのモル比が 90:10 から 10:90 の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光情報記録媒体、特に光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書換が可能である相変化形光情報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連機器に応用される。

【0002】

【従来の技術】電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生および消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非結晶相間、あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化形光情報記録媒体がよく知られている。この相変化形光情報記録媒体は、特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから、最近その研究開発が活発になっている。その代表的な例として、USP 3530441 に開示されているように、Ge-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-As などのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。また安定性、高速結晶化などの向上を目的に、Ge-Te 系に Au (特開昭 61-219692 号公報)、Sn および Au (特開昭 61-270190 号公報)、Pd (特開昭 62-19490 号公報) などを添加した材料の提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的に Ge-Te-Se-Sb、Ge-Te-Sb の組成比を特定した材料 (特開昭 62-73438 号公報) の提案などもなされている。しかしながら、いずれも相変化形書換可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足するものではなかった。特にオーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、ならびに繰り返し記録回数の向上が解決すべき最重要課題となっている。

【0003】特開昭 63-251290 号公報では結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備した光情報記録媒体が提案されている。ここで

実質的に三元以上の多元化合物単層とは三元以上の化学量論組成を持った化合物 (たとえば In₃SbTe₂) を記録層中に 90 原子% 以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより記録、消去特性の向上が図れるとしている。しかしながら上記公報の光情報記録媒体は、消去比が低いなどの欠点を有している。これらの事情から消去比が高く、尚且つ繰り返し特性の優れた光情報記録媒体の開発が望まれていた。このための方策として、記録層材料に適した保護層材料の開発が進め

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、消去比が高く、多数回の記録-消去の繰り返し可能な相変化形光情報記録媒体を提供することを目的とする。

20

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、前述目的に合致する記録層材料、保護層材料の組み合わせを見いだした。即ち、本発明は、基板上に記録層と保護層と反射放熱層を有する光情報記録媒体において、記録層が Ag、In、Sb 及び Te を少なくとも含み、記録層と反射放熱層との間の保護層が複数の化合物の混合物よりなり、その保護層を構成する化合物のうち少なくとも一種は AlN、BN、SiC 及び C から選択された少なくとも一種であり、他の一種は SiO₂、Al₂O₃ 及び Ta₂O₅ から選択された少なくとも一種であることを特徴としてい

30

る。本発明者らは、この構成を用いれば、前記課題を達成し、高 C/N、高消去比かつ繰り返し特性の優れた光情報記録媒体が得られることを確認し、本発明を完成するに至ったものである。

40

【0006】以下、本発明を添付図面に基づき詳細に説明する。図 1 は本発明の一構成例を示すもので、基板 1 上に下部耐熱性保護層 2、記録層 3、上部耐熱性保護層 4 及び反射放熱層 5 が設けられている。耐熱性保護層は必ずしも記録層の両側ともに設ける必要はないが、基板がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には下部耐熱性保護層 2 を設けることが望ましい。

【0007】本発明にかかわる記録層は構成元素として少なくとも Ag、In、Sb、Te を含むものである。またディスク特性をさらに一層向上させることを目的として他の元素を加えてもよい。例えば IVa、Va などの遷移金属元素 (Ti、V、Cr、Zn、Nb、Mo など) を添加すると、結晶化速度の制御が容易となり、構造安定性の改善、繰り返し特性の向上が図れるようになる。記録層は製膜時にアモルファスであることが多い

50

が、媒体形成後熱処理して初期化する。

【0008】図2は電子顕微鏡観察、電子線回折、X線回折の結果をもとに、最適な記録層の安定状態（未記録部）の様子を模式的に示した図である。結晶相の化学量論組成あるいはそれに近い AgSbTe_2 と少なくとも In と Sb からなるアモルファス相が混相状態で存在している。

【0009】その混相状態は化学量論組成あるいはそれに近い AgSbTe_2 結晶相中に少なくとも In と Sb からなるアモルファス相が分散した状態、あるいは少なくとも In と Sb からなるアモルファス相中に AgSbTe_2 結晶相が分散した状態あるいはこれらが混在した状態をとることができる。

【0010】アモルファス相は一般に等方性の高い構造を持つと言われている。一方、 AgSbTe_2 も等方的な結晶構造である立方晶構造をもつため、たとえばレーザー光により高温から急冷されアモルファス相となる際（記録→準安定状態への転移）には高速で均一な相変化がおこり、物理的、化学的にばらつきの少ないアモルファス相となる。このアモルファス相の微細な構造は解析が困難であり、詳細は不明であるが、たとえばアモルファス相の化学量論組成あるいはそれに近い AgSbTe_2 と少なくとも In 、 Sb からなるアモルファス相の組み合わせ、または全く別の単一アモルファス相等になっていると考えられる。

【0011】また、逆にこのような均一性の高いアモルファス相から等方的な結晶構造への転移において（消去→安定状態への転移）は結晶化も均一に起こり、したがって消去比は非常に高いものとなる。また図2のような混在状態ではサイズ効果による融点降下がおこるため、比較的低い温度で相転移を起こすことができる。即ち、記録媒体としては記録感度が向上する。

【0012】このような混相状態は AgInTe_2 と Sb とを原材料で用いることにより作成することができる。製膜時の記録膜は、原材料の化学構造を反映し AgInTe_2 と Sb のアモルファス相になっていると考えられる。これは結晶化転移点（ $190 \sim 220^\circ\text{C}$ ）付近の温度で熱処理を施すことにより AgInTe_2 と Sb の結晶相が得られることで確認できる。このような記録膜を適当なパワーのレーザー光、または熱等により初期化することにより、はじめて微細な化学量論組成あるいはそれに近い AgSbTe_2 と少なくとも In 、 Sb からなるアモルファスの均一な混相を作成することができる。すなわち Ag 、 In 、 Sb 、 Te を少なくとも含む系において、製膜時の記録膜に対して初期化プロセスとして置換反応をおこさせ、構造変化させることにより適切な構造を得ることができる。このプロセスは製膜時の記録膜を加熱し、融解あるいはそれに近い活性な状態にし、その後適切な冷却速度で冷却することからなるものである。冷却速度が速すぎれば記録層はアモルファス構

造となり、逆に遅すぎると好ましい微細な混相構造とはならず、 In 、 Sb からなる相も結晶化する。

【0013】記録層の組成は、
 $(\text{Ag}_x\text{Sb}_y\text{Te}_{1-x-y})_x(\text{In}_{1-y}\text{Sb}_y)_{1-x}$
 とした時に、

$$0.1 < x < 0.3$$

$$0.3 \leq y \leq 0.5$$

$$0.7 \leq y \leq 0.9$$

の範囲のものが好ましい。

【0014】本発明の記録層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。気相成長法以外にゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。記録層の膜厚としては $100 \sim 10000 \text{ \AA}$ 、好適には $200 \sim 3000 \text{ \AA}$ とするのがよい。 100 \AA より薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割をはたさなくなる。また、 10000 \AA より厚いと高速で均一な相変化がおこりにくくなる。

【0015】基板と記録層間の下部耐熱性保護層の材料としては、 SiO 、 SiO_2 、 $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 などの金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN などの金属窒化物、 ZnS 、 In_2S_3 、 TaS_4 などの金属硫化物、 SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC などの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物が挙げられる。

【0016】一方、記録層と反射放熱層間の上部耐熱性保護層としては、 AlN 、 BN 、 SiC 、ダイヤモンド状カーボン等の熱伝導率が $1 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ 以上の化合物と、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 等の酸化物との混合物が適している。特に、 AlN と SiO_2 の組合せが好ましい。この上部耐熱性保護層は記録層の冷却速度を制御する役割を担っており、特に記録層が前記の Ag 、 In 、 Sb 、 Te からなり、 AgSbTe_2 微結晶を含んだ混相からなる場合、結晶化速度が大きい（溶融状態から冷却凝固する際、アモルファスになる臨界冷却速度が大きい）ため、上部耐熱性保護層の熱伝導率は大きいことが望ましい。しかし、前記 AlN 等の高熱伝導率材料を単体で用いた場合、応力が大きくなり、繰返し特性が悪くなってしまう。これに対し本発明では前記 AlN 等の高熱伝導率材料と SiO_2 等の酸化物との混合物を用いることにより、熱伝導率をそれほど低下させることなく、応力の小さい媒体を得ることができ、結果として繰返し特性を大きく改善することができる。

【0017】上記混合物を成膜するためには、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法等の薄膜形成手段を用いることができる。特にスパッタリング法は、保護層のグレインサイズの制御等が容易にできるため好ましい。これにより、応力制御ができるため、繰返し特

性が改善されるものと考えられる。上記混合物の成膜時のスパッタリングターゲットとしては、例えばAlNとSiO₂の混合物の場合には、AlN微粒子とSiO₂微粒子を混合・焼成したものを用いることが好ましい。

【0018】上記混合物においてAlN等の高熱伝導率材料とSiO₂等の金属酸化物とのモル比は90:10～10:90の範囲であることが望ましい。SiO₂等の金属酸化物はモル比で10%未満であると顕著な効果が見られず繰返し特性は改善されない。また90%を超えると熱伝導率の急激な低下を生じ、C/N、消去比の低下が生じる。

【0019】下部耐熱性保護層の膜厚は500Å以上5000Å以下が好ましい。500Åよりも薄くなると耐熱性保護層としての機能をはたさなくなり、逆に5000Åよりも厚くなると剥離を生じやすくなる。

【0020】一方、上部耐熱性保護層の膜厚は100Å以上2000Å以下が好ましい。100Å以下では繰返し特性が低下し、2000Å以上では感度の低下を生じる。

【0021】反射放熱層としては、Al、Au、Agなどの金属材料、またはそれらの合金などを用いることができる。反射放熱層は必ずしも必要ではないが、過剰な熱を放出し、記録媒体自身への熱負担を軽減するために設けるほうが望ましい。このような反射放熱層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。反射放熱層の膜厚としては、100～3000Å、好適には500～2000Åとするのがよい。100Åよりも薄くなると反射放熱層の機能を果たさなくなり、逆に3000Åよりも厚くなると感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。

【0022】基板の材料は、通常、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工法、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0023】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0024】実施例

3.5インチグループ付きポリカーボネートディスク基板上に下部耐熱性保護層としてZnS・SiO₂の混合層(SiO₂20mol%)を2000Å、Ag、I

n、Sb、Teからなる記録層を350Å、上部耐熱性保護層としてAlN・SiO₂の混合層(SiO₂30mol%)300Å、反射放熱層としてAgを700Å、順次スパッタ法により積層成膜した。その際記録層用スパッタリングターゲットとしては6インチφ、AgInTe₂ターゲットエロージョン部に15mm□Sbチップを8個のせたものを用いた。得られた記録層の組成は、前記組成式において $\alpha=0.2$ 、 $x=0.42$ 、 $y=0.8$ であった。また上部耐熱性保護層用スパッタリングターゲットとしてはAlNとSiO₂微粒子を焼成したものを用いた。

【0025】上記で作製した各ディスクは波長780nm、NA0.5のピックアップを用いてLD初期化し、本発明による光ディスクとした。初期化線速は、1.2m/s、LDパワーは10mWとした。

【0026】比較例

上記実施例において、上部耐熱性保護層としてAlN・SiO₂混合層の代わりにAlNを300Å成膜した以外は同様にして比較例の光ディスクを作製した。

【0027】上記で作製した各光ディスクの評価を、波長780nm、NA0.5のピックアップを用いて行った。光ディスクの線速は1.2m/sとした。記録周波数720kHz、200kHzの信号を交互にオーバーライト記録し、720kHzの信号のC/N、消去比を特性値とした。オーバーライト繰返しによる720kHzの信号のC/Nの変化の様子を図3及び図4に示す。図から、上部耐熱性保護層材料をAlN・SiO₂混合層とすることにより、繰返し回数が改善されることがわかる。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、前記構成としたので、従来技術に比較してC/N、消去比の飛躍的向上が達成でき、なおかつ繰返し記録/消去特性の優れた光情報記録媒体の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一構成例を示す模式断面図である。

【図2】電子顕微鏡観察等の結果をもとに最適な記録層の安定状態(未記録部)の様子を模式的に示した図である。

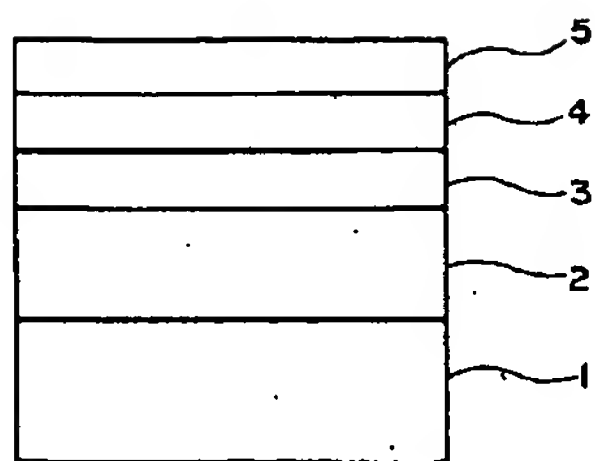
【図3】実施例の光ディスクのC/Nの変化の様子を示す図である。

【図4】比較例の光ディスクのC/Nの変化の様子を示す図である。

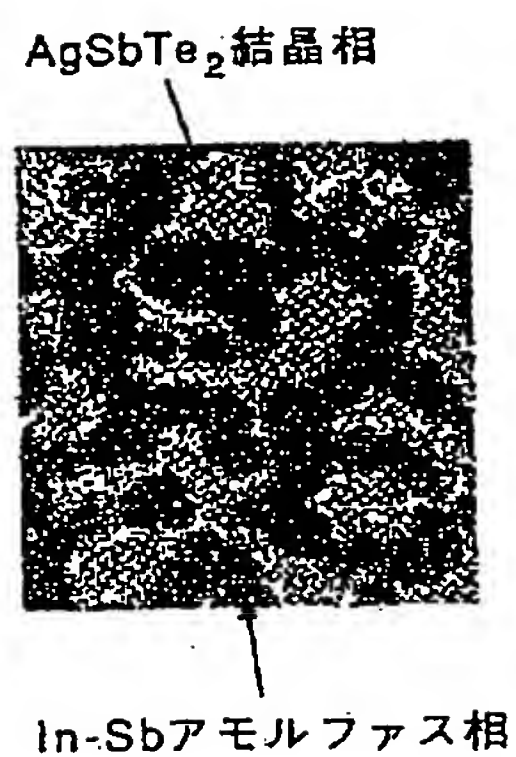
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部耐熱性保護層
- 3 記録層
- 4 上部耐熱性保護層
- 5 反射放熱層

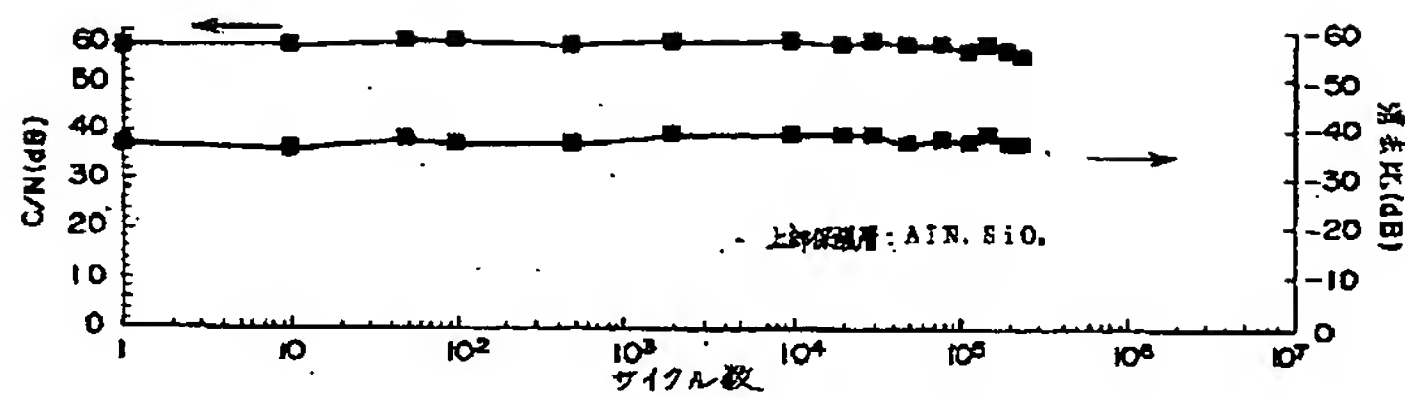
【図1】



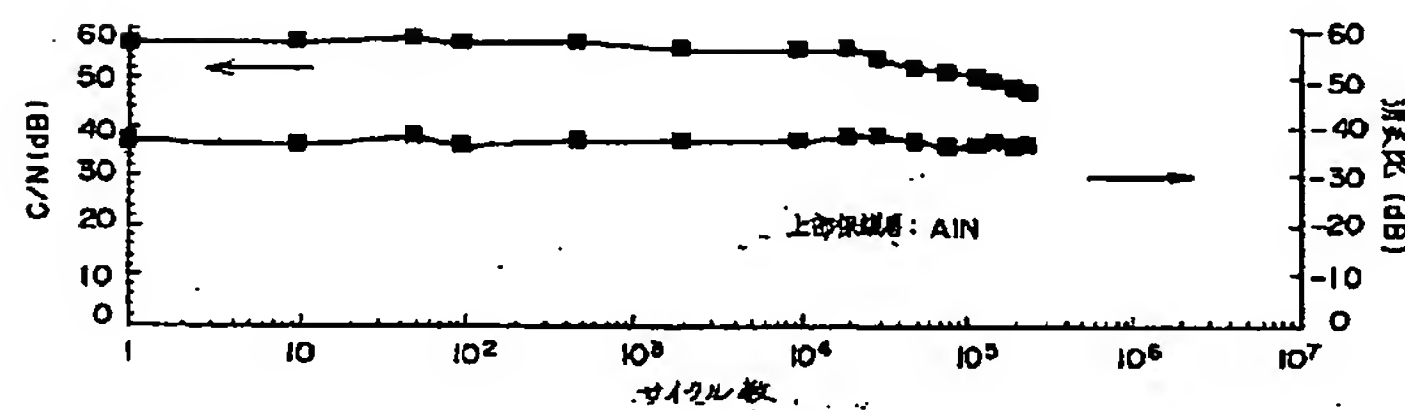
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 正悦
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 出口 浩司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 山田 勝幸
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72)発明者 岩崎 博子
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内
(72)発明者 林 嘉隆
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内